Die Konstitution der Monoaceton-furtondisäure

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Norbert Senger
aus Konstanz

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 1936
Tag der Promotion: 6. Mai 1936

Jena 1936

Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn, G.m.b.H., Jena

Referenten: Prof. Dr. H. Ohle
Prof. Dr. H. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0096

I. Theoretischer Teil.

Die erste Stufe des anoxybiontischen Zuckerabbaus (alkoholische Gärung und Glykolyse) besteht in einem Zerfall des Zuckermoleküls in zwei Körper der C_3-Reihe. Unsere Kenntnis derjenigen Vorgänge, die diesen primären Zerfall einleiten, sind trotz umfangreicher experimenteller Befunde auch heute noch sehr mangelhaft.

Die einzelnen Stufen des Zuckerabbaus sind in der Natur durch einen komplizierten Enzymapparat so fein aufeinander abgestimmt, daß es unter normalen Bedingungen überhaupt nicht zur Anreicherung chemisch faßbarer Zwischenprodukte kommt. Die Theorien, die die Primärvorgänge zu erklären versuchen, stützen sich im wesentlichen auf die Isolierung von solchen Zwischenprodukten, die nur unter erheblicher Störung des normalen biologischen Verlaufs auftreten. Es ist aber leicht einzusehen, daß es hierbei sehr schwierig ist, die wesentlichen Zwischenstufen des normalen Zuckerabbaus von deren Stabilisierungsprodukten oder gar von den Produkten irgendwelcher Nebenreaktionen, die durch die Störung begünstigt oder sogar erst hervorgerufen werden, klar und sicher zu unterscheiden.

In rein chemischen Versuchen ist die Bildung von Triosen [1]) und von Methylglyoxal [2]) aus Hexosen zwar verschiedentlich beobachtet worden. Irgendwelche Schlüsse auf den Bildungsmechanismus von C_3-Körpern beim primären Zuckerzerfall lassen diese Versuche jedoch nicht zu.

Nach den Untersuchungen von *Neuberg* [3]) spielen bei den letzten Reaktionsstufen der alkoholischen Gärung gekoppelte Oxydations-Reduktions-Vorgänge eine entscheidende Rolle. Der Gedanke, daß auch in den ersten Stadien des Zuckerzerfalls solche *Cannizzarosche* Reaktionen auftreten könnten, lag nahe und ist auch verschiedentlich ausgesprochen worden [4]).

---

1) Fischler: Z. physiol. Chem. **165,** 53 (1927); Bernhauer und Wolf: Bio. Z. **212,** 443 (1929) und **221,** 11 (1930).

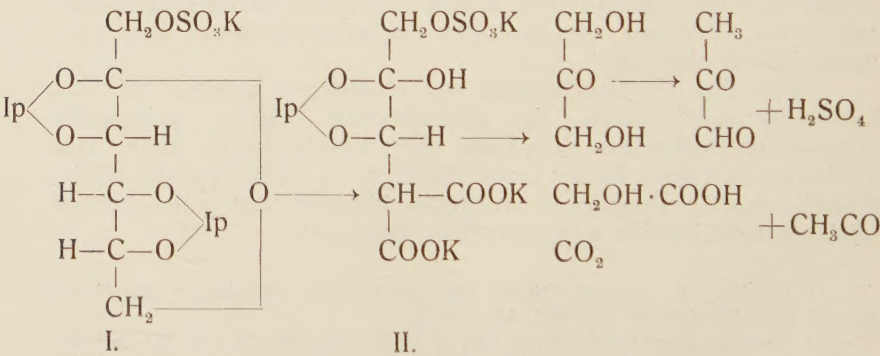
2) Fischler: Z. physiol. Chem. **157,** 1 (1926) und **165,** 53 (1927); Fischler und Lindner: Z. physiol. Chem. **175,** 237 (1928); Dakin und Dudley: J. biol. Chem. **15,** 127 (1913).

3) Neuberg: B. **55,** 3624 (1922).

4) Kluyver und Donker: Chemie der Zelle und Gewebe **13,** 134 (1926); Helferich und Bigelow: Z. physiol. Chem. **200,** 266 (1931); Micheel und Horn: A. **515,** 1 (1935).

Ohle[5]) stellte eine Theorie der Primärvorgänge auf, deren wesentlichster Punkt die Annahme einer 5-Ketofructose (Fructonose) bzw. deren 1, 6-Diphosphorsäureesters als Zwischenprodukt des Zuckerabbaus darstellt. An diesem Molekül soll der Zerfall des Hexosemoleküls in zwei C_3-Körpern einsetzen. *Ohle* folgert die Instabilität der 5-Ketofructose-1, 6-diphosphorsäure aus Beobachtungen, die er und Mitarbeiter bei der Oxydation geschützter Acetonzucker machten. Sie konnten im Verlauf dieser „Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung" feststellen, daß bei solchen Acetonderivaten der Fructose, die in Stellung 1 bzw. 3 mit einer starken Mineralsäure verestert waren, bei der Oxydation in neutraler Lösung Derivate der Furtondisäure[6]) entstehen. Die freie Furtondisäure war nun dadurch bemerkenswert, daß sie unter relativ milden Bedingungen glatt nach dem Schema der zweiten Vergärungsform von *Neuberg* zerfiel, d. h. in je eine Verbindung der C_3- und C_2-Reihe und in CO_2. Als C_3-Körper trat dabei Methylglyoxal auf in einer Ausbeute von 75—80% der Theorie.

Ohle und *Neuscheller*[7]) untersuchten zunächst die Oxydationsprodukte der β-Diaceton-fructose-1-schwefelsäure (I). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung erhielten sie in 30-proz. Ausbeute ein Trikaliumsalz, das bei der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren neben Aceton und Schwefelsäure glatt je ein Mol. Methylglyoxal, Glykolsäure und Kohlendioxyd lieferte. An Hand dieser Spaltstücke wurde dem β-Trikaliumsalz die Formel II zugeschrieben.



5) Ohle: Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse, Verlag Bergmann, 1931, Seite 131 ff.

6) Über die Bezeichnung vergl.: Ohle und Coutsicos: B. **63**, 2912 (1930).

7) Ohle und Neuscheller: B. **62**, 1651 (1929).

Aus dem α-Diaceton-fructose-3-schwefelsäureester erhielten *Ohle* und *Coutsicos* [6]) ein isomeres α-Trikaliumsalz, das bei der sauren Hydrolyse die gleichen Spaltstücke lieferte. Die Veresterung der freien Hydroxylgruppe in der β-Diaceton-fructose durch Phosphorsäure führte bei der Oxydation ebenfalls zur Bildung eines Furtondisäurederivats [8]). Aus der Diaceton-2-keto-gluconsäure erhielten *Ohle* und *Garcia* [9]) das Kaliumsalz einer Tricarbonsäure, der Monoaceton-furtontrisäure, das bei der sauren Hydrolyse 2 Mol. CO_2, Glykolsäure und Glykolaldehyd ergab.

Für die Konstitution der Furtonsäurederivate konnte bisher allein das Ergebnis der sauren Hydrolyse herangezogen werden. Da die Furtonsäuren wegen ihrer Stabilitätsverhältnisse eine wesentliche Stütze der Theorie von *Ohle* darstellen, war es aber erwünscht, durch weitere Umsetzungen ihre Konstitution sicher und eindeutig festzulegen.

Zunächst erschien es interessant, die schwefelsäurefreie Monoaceton-furtondisäure zu untersuchen. *Ohle* hatte der stark negativen Säuregruppe am C_1-Atom der β-Diaceton-fructose nicht allein eine dirigierende Wirkung auf das Oxydationsmittel zugeschrieben, sondern auch die Stabilität der freien halbacetalischen Hydroxylgruppe am C_2-Atom durch eine Schutzwirkung dieser Gruppe erklärt.

Aus dem Trikaliumsalz der Monoaceton-furtondisäure-1-schwefelsäure ließ sich der Schwefelsäurerest nur in saurer Lösung abspalten, wobei aber zugleich auch die Isopropylidengruppe abgestoßen wird und der Zerfall der Furtondisäure beginnt. Zur Gewinnung der freien Monoaceton-furtondisäure bzw. ihres Salzes war also nötig, die freie Hydroxylgruppe der β-Diaceton-fructose mit einer durch Alkali leicht wieder abspaltbaren Säuregruppe zu verschließen und die Oxydation mit einem solchen Ester zu versuchen.

Zu diesem Zweck erschien mir der saure Phtalsäureester geeignet. Ich erhielt ihn in einfacher Weise durch Zusammenschmelzen von β-Diaceton-fructose und Phtalsäure-anhydrid. Der in Wasser schwer lösliche saure Ester ließ sich in alkoholischer Lösung genau titrieren; das Kaliumsalz konnte ich jedoch nur in sirupöser Form erhalten. Für die Oxydationsversuche war die Isolierung des Kaliumsalzes entbehrlich. Ich bereitete mir eine wäßrige Lösung des Kaliumsalzes und untersuchte die Drehungsänderung bei der Oxydation mit wachsenden Mengen Permanganat. Das Ergebnis

8) Ohle und Garcia: B. **64**, 1759 (1931).
9) Ohle und Garcia: B. **64**, 2804 (1931).

liegt in der Fig. I vor. Als Abszissen sind die angewandten Permanganatmengen — umgerechnet auf Atome wirksamen Sauerstoffs — aufgetragen, als Ordinaten die abgelesenen Drehungswinkel.

Oxydationskurve des β-Diaceton-fructose-1-phtalsäurehalbesters in neutraler Lösung.

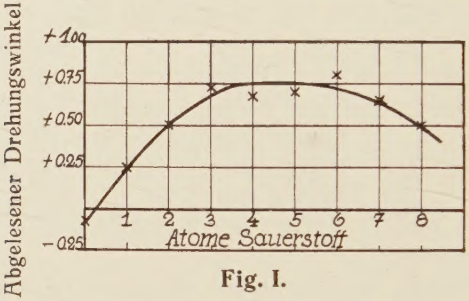


Fig. I.

Der Verlauf der Kurve zeigt, daß auch bei der Oxydation des Phtalsäureesters ein rechtsdrehendes Zwischenprodukt angereichert wird. Die starke Streuung der Drehungswerte läßt jedoch vermuten, daß der Vorgang hier nicht so glatt verläuft wie beim Schwefelsäureester. Das Kaliumsalz des Phtalsäureesters wird schon durch eine äquimolekulare Lösung von Kaliumcarbonat in der Kälte langsam, in der Hitze aber sehr schnell verseift. Bei den Oxydationsversuchen geht daher wohl — besonders bei größeren Permanganatmengen — die Oxydation der abgespaltenen β-Diaceton-fructose nebenher.

Da die Isolierung der freien Monoaceton-furtondisäure in Form ihres Kaliumsalzes inzwischen auf anderem Wege gelungen war, verzichtete ich auf eine Fortführung dieser Oxydationsversuche.

Ohle und *Garcia* [9]) hatten in einer früheren Arbeit bereits die freie β-Diaceton-fructose in neutraler Lösung mit Permanganat oxydiert. Sie hatten dabei ein Produkt isoliert, das sie nach den Spaltstücken der sauren Hydrolyse für eine Monoaceton-dicarbonsäure der C_5-Reihe hielten.

Es erschien mir aus verschiedenen Gründen interessant, die Oxydationsversuche an der β-Diaceton-fructose wieder aufzunehmen. Zur Übersicht über den Oxydationsverlauf nahm ich eine Drehungskurve für wachsende Mengen Permanganat auf. Kurve a in Fig. II (S. 9) zeigt den Drehungsverlauf für die Oxydation in neutraler Lösung, Kurve b für die Oxydation in Gegenwart von 2 Mol. Alkali. *Ohle* [10]) hatte bei der Oxydation von β-Diaceton-

10) Ohle: B. **58**, 2577 (1925).

fructose in alkalischer Lösung mit der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in fast quantitativer Ausbeute das Kaliumsalz der Diaceton-2-keto-gluconsäure erhalten. Dieses Kaliumsalz zeigt eine größere Linksdrehung als eine äquimolekulare Lösung der β-Diaceton-fructose. Seine Bildung wird durch den absteigenden Ast der Kurve b (Fig. II) wiedergegeben. Wie ein Vergleich mit der Kurve a zeigt, kann daher die Oxydation der β-Diaceton-fructose in neutraler Lösung nicht über dieses Kaliumsalz erfolgen. Der erste Angriff des Oxydationsmittels richtet sich also nicht auf die freie Hydroxylgruppe. Die große Ähnlichkeit der Kurve a mit der Kurve c, die die Oxydation der Diaceton-2-keto-gluconsäure in neutraler Lösung zeigt, läßt aber vermuten, daß auch hierbei das Kaliumsalz der Monoaceton-furtontrisäure als Zwischenstufe des oxydativen Abbaus auftritt.

Da *Ohle* und *Garcia* ihr Produkt bei Anwendung von 6 bzw. 9 Atomen Sauerstoff isoliert hatten, schien es mir möglich, bei Anwendung von weniger Permanganat auch aus β-Diaceton-fructose ein Produkt der C_6-Reihe zu erhalten. Aus einem solchen Produkt mußten sich Rückschlüsse auf die Angriffspunkte des Oxydations-

Oxydationskurven der β-Diaceton-fructose

a = in anfangs neutraler Lösung. b = in alkalischer Lösung.
c = Kurve der Diaceton-2-keto-gluconsäure in anfangs neutraler Lösung.

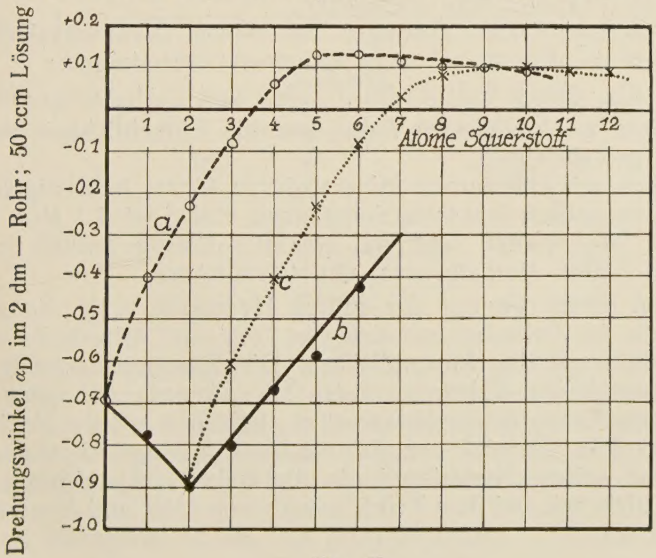


Fig. II.

mittels beim Fehlen des dirigierenden Säurerests am C_1-Atom machen lassen.

Die Mengen des angewandten Sauerstoffs geben annähernd stöchiometrische Verhältnisse nur dort an, wo die Reaktion eindeutig und quantitativ verläuft (z. B. Kurve b in Fig. II). Für die anderen Reaktionen stellen sie keinen Maßstab für den Grad der oxydativen Veränderung im Molekül dar, sondern sind lediglich bequeme Vergleichsgrößen für die angewandten Permanganatmengen. Bei der Auswertung der Kurve a war bei Anwendung von weniger Sauerstoff kein neuartiges Oxydationsprodukt zu erwarten, sondern nur eine mengenmäßige Änderung der Reaktionskomponenten.

Ich oxydierte daher zunächst β-Diaceton-fructose mit einer 4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat. Dabei konnte ich ein Kaliumsalz isolieren, das sich beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung in schön ausgebildeten, sehr reinen Kristallen abschied. Die Drehung der reinen Substanz betrug $[\alpha]_D^{20} = +53{,}2^0$, war also erheblich höher als die des Oxydationsprodukts von *Ohle* und *Garcia*. Fehlingsche Lösung wurde erst nach dem Kochen mit verdünnter Säure reduziert; die Isopropylidengruppe am reduzierenden System der β-Diaceton-fructose schien also erhalten geblieben zu sein. Die Analyse des Kaliumsalzes ergab die Zusammensetzung: $C_9H_{12}O_8K_2 \cdot H_2O$. Das Kristallwasser wird bei 100° im Vakuum leicht abgegeben.

Aus konzentrierten Lösungen des reinen Dikaliumsalzes erhielt ich die in Wasser schwerer löslichen Verbindungen:

$C_9H_{12}O_8Ca \cdot 6H_2O$, $C_9H_{12}O_8Ba \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ und $C_9H_{12}O_8Ag_2 \cdot H_2O$.

Durch diese wohldefinierten Salze war die Einheitlichkeit meiner Substanz gewährleistet.

Kochen mit verdünnten Mineralsäuren führte in wenigen Minuten bis zu optisch inaktiven Substanzen. Dabei wird 1 Mol. Kohlendioxyd abgespalten und die Reaktionslösung enthält neben Aceton je 1 Mol. Methylglyoxal und Glykolsäure.

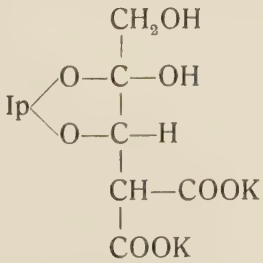
Schon dieser Verlauf der sauren Hydrolyse zeigt die große Ähnlichkeit der Substanz mit den von *Ohle* und Mitarbeitern isolierten Derivaten der Furtondisäure. Die Zusammensetzung der kristallwasserfreien Substanz, $C_9H_{12}O_8K_2$, konnte der gesuchten Monoaceton-furtondisäure entsprechen. Jedoch war hier die Natur der Spaltstücke für eine den Furtonsäuren analoge Formulierung nicht ohne weiteres beweisend, da die freie Hydroxylgruppe am C_1-Atom nicht wie bei dem Trikaliumsalz von *Ohle* und *Neuscheller* festgelegt war.

Der erste Schritt zu einer Konstitutionsklärung mußte also zunächst im Nachweis einer freien Hydroxylgruppe überhaupt und zweitens in der Festlegung ihrer Stellung liegen.

Durch die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes war ein Weg gegeben, diese Frage an metallfreien Derivaten zu lösen. Ich methylierte gut getrocknetes Silbersalz mit Jodmethyl und Silberoxyd und erhielt dabei in ungefähr gleichen Mengen zwei Verbindungen der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_8$ und $C_{10}H_{14}O_7$.

Die erste der beiden Verbindungen wurde nur in sirupösem Zustand erhalten. Sie enthielt 3 Methoxylgruppen; bei der Verseifung wurden 2 Mol. Alkali verbraucht. Das Verseifungsprodukt war ein gut kristallisierendes Dikaliumsalz der methylierten Ausgangssubstanz. Damit war zunächst die Anwesenheit einer methylierbaren Hydroxylgruppe erwiesen, nicht aber ihre Stellung. Dazu war notwendig, das Dikaliumsalz in eine in bezug auf den Substituenten am C_1-Atom wohl definierte Verbindung überzuführen. Durch Einführung des Schwefelsäurerestes in das Dikaliumsalz mittels Pyridin-N-sulfonsäure nach dem Verfahren von *Baumgarten* [11]) erhielt ich das Trikaliumsalz eines Schwefelsäureesters meiner Substanz. Dieses Salz erwies sich durch übereinstimmende Drehung und gleiche Eigenschaften als identisch mit dem Kaliumsalz der Monoaceton-furtondisäure-1-schwefelsäure.

Damit war für das Dikaliumsalz aus β-Diaceton-fructose die Formulierung als Kaliumsalz der Monoaceton-furtondisäure bewiesen. Ich schrieb ihm daher die Konstitution III zu.



III.

Erstaunlicherweise ist also die freie primäre Alkoholgruppe der β-Diaceton-fructose bei der Oxydation intakt geblieben. Dies ist um so mehr beachtlich, als die leichte Oxydierbarkeit gerade dieser Hydroxylgruppe in der freien Fructose (z. B. die glatte Osazonbildung) und auch in geschützten Derivaten bekannt ist.

11) Baumgarten: B, **59**, 1169 und 1976 (1926).

So wird z. B. die 1, 3, 4, 5-Tetramethylfructopyranose verhältnismäßig leicht am C_1-Atom von Oxydationsmitteln angegriffen [12]).

Für die β-Diaceton-fructose ist die Stellung der Hydroxylgruppe am C_1-Atom durch die Bildung eines Osonsäurederivats [10]) (Diaceton-2-keto-gluconsäure) bewiesen. Für die Stellung des Schwefelsäurerests im β-Trikaliumsalz von *Ohle* und *Neuscheller* kommt auch nur das C_1-Atom in Frage, da eine Wanderung des Schwefelsäurerests während der Oxydation ausgeschlossen ist. Durch die Überführung meines Dikaliumsalzes in das β-Trikaliumsalz liegt also die Konstitution am C_1-Atom fest.

Da das Dikaliumsalz nach der Abspaltung des Acetons erst Fehlingsche Lösung reduziert, sind für den Sitz der Isopropylidengruppe die C-Atome 2 und 3 gesichert. Das beim Säureabbau gefundene Methylglyoxal muß seine Bildung also dem aus dem oberen Teil des Moleküls stammenden Dioxyaceton verdanken. Dioxyaceton geht in saurer Lösung sehr leicht in Methylglyoxal über [13]). Einen weiteren Beweis liefert die Hydrolyse der 1-Methylmonoaceton-furtondisäure. Ich erhielt dabei ganz analog dem Abbau der Furtondisäure je 1 Mol. Kohlendioxyd und Glykolsäure. Die Methylgruppe am C_1-Atom muß also nun an dem entsprechenden C_3-Körper haften. Die Isolierung des zu erwartenden Monomethyläthers des Dioxyacetons scheiterte aus Mangel an Nachweismöglichkeiten.

Nimmt man also Dioxyaceton als feststehendes Strukturelement der Furtondisäure an, so läßt die Kombination mit den beiden anderen Spaltstücken, Glykolsäure und Kohlendioxyd, für die Monoaceton-furtondisäure außer der Formulierung als Derivat der Dioxyacetonyl-malonsäure (Formel IV) noch eine zweite Möglichkeit offen, die in keinem Widerspruch zu den experimentellen Befunden steht. Diese zweite Formulierung (Formel V) stellt ein Acetonderivat der 2, 4-Dioxy-3-keto-buttersäure dar, mit dem die Glykolsäure in acetal-artiger Bindung verknüpft ist.

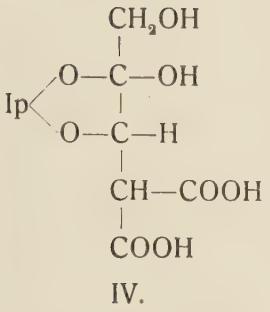
Der Vergleich der beiden möglichen Formulierungen ergibt folgendes:

Die Formel IV hat einige schwache Punkte.

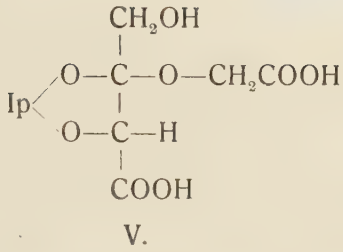
1. Die Entstehung der verzweigten Kohlenstoffkette ist nur über eine der Benzilsäure- oder Saccharinsäureumlagerung analoge Reaktion [5, 7]) denkbar, bei der also freie Radikale oder Ionen auf-

12) Haworth und Hirst: Soc. **1926,** 1858; Haworth, Hirst und Learner: Soc. **1927,** 1040.

13) Pincus: B. **31,** 36 (1898); Neuberg, Färber, Levite und Schwenk: Bio. Z. **83,** 264 (1917).



IV.



V.

treten müßten. Das ist aber in Gegenwart eines starken Oxydationsmittels unwahrscheinlich.

2. Die Erklärung des Zerfalls der nach IV formulierten Monoaceton-furtondisäure ist schwierig. *Meldrum* [14]) beobachtete zwar bei einer der Formel IV vergleichbaren Verbindung, dem β-Lacton der β-Isopropyl-malonsäure, einen glatten Zerfall durch Säuren, der zu Aceton und Malonsäure führt. Diese Spaltung kann als Analogiebeispiel nur herangezogen werden unter der Annahme, daß der Dioxyacetonyl-Rest einen entscheidenden Einfluß auf die Art des Zerfalls ausübt, so daß statt Malonsäure Tartronsäure gebildet wird, die dann weiter in CO_2 und Glykolsäure zerfällt.

3. Die Annahme einer freien halbacetalischen Hydroxylgruppe bedingt meist eine große Labilität der an der hydratisierten Carbonylgruppe haftenden Substituenten [15]). Die Monoaceton-furtondisäure ist aber in neutraler und alkalischer Lösung durchaus beständig.

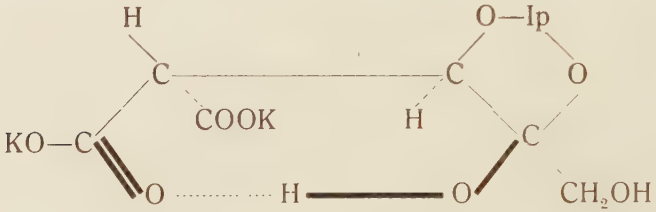
Bei den früher aus veresterten Diacetonfructosen bzw. aus Diaceton-2-keto-gluconsäure erhaltenen Furtonsäurederivaten war die Annahme einer halbacetalischen Hydroxylgruppe insoweit gestattet, als ja bei diesen Verbindungen in Nachbarschaft zur hydratisierten Ketongruppe starke negative Substituenten vorhanden waren, die die Stabilität des Carbonyl-Hydrats in ähnlicher Weise erklären lassen, wie es etwa beim Chloral-Hydrat, Mesoxalsäure-Hydrat oder bei den Hydraten β-bromierter Brenztraubensäurederivate geschieht.

In der Monoaceton-furtondisäure bleiben aber für diese Schutzwirkung nur noch die beiden Carboxylgruppen übrig, die

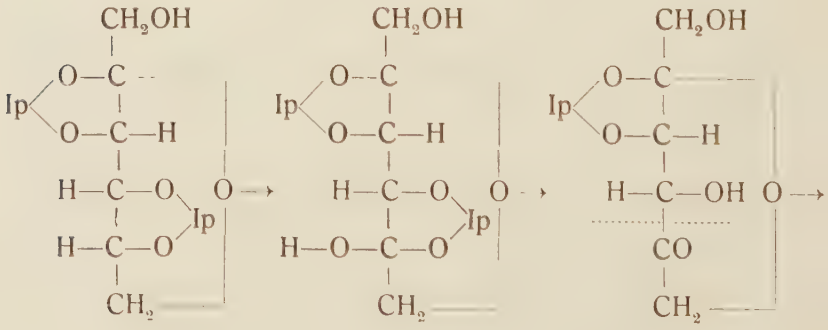
14) Meldrum: Soc, **93,** 598 (1908).

15) Maurer: B. **62,** 332 (1929), **63,** 25 (1930); Maurer und Petsch: B. **66,** 995 (1933).

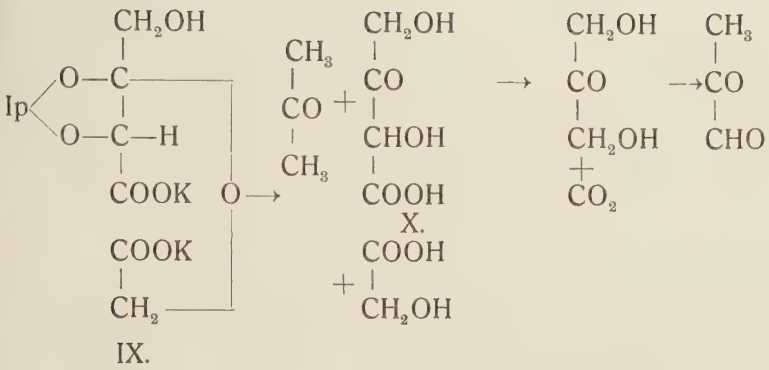
jedoch zur Erklärung wegen ihrer räumlichen Entfernung von der Carbonylgruppe nicht mehr im selben Maße herangezogen werden können. Man müßte höchstens annehmen, daß die freie Hydroxylgruppe eine der Carboxylgruppen durch Nebenvalenzkräfte in ihrer Nähe festlegt, wie es etwa die folgende Raumformel zeigt:



Eine Formulierung nach V besitzt demgegenüber erhebliche Vorteile. Zunächst läßt sich die Entstehung einer Verbindung V aus der β-Diaceton-fructose ohne besondere Annahmen ableiten. Daß die freie primäre Alkoholgruppe der β-Diaceton-fructose bei der Oxydation nicht angegriffen worden ist, steht ja fest. Man kann daher der primären alkoholischen Gruppe am C_6-Atom eine ähnliche Resistenz gegenüber Permanganat zuschreiben. Vom Verlauf der Oxydation läßt sich folgendes Bild machen:



VI. VII. VIII.



IX.

Das Oxydationsmittel greift die C-H-Bindungen an den C-Atomen 4 oder 5 der β-Diaceton-fructose (VI) an. In der Verbindung VII ist die Haftfähigkeit der Isopropylidengruppe aufgehoben. Nach Abstoßung von Aceton werden dem Oxydationsmittel an den C-Atomen 4 und 5 (VIII) neue Angriffspunkte geboten, die zu einer Zerreißung der C-C-Bindung unter Bildung zweier Carboxylgruppen führt (IX).

Die Beständigkeit des Kaliumsalzes IX in neutraler und alkalischer Lösung und sein glatter Zerfall durch Säuren finden in der acetal-artigen Bindung am C_2-Atom eine befriedigende Erklärung. In saurer Lösung erfolgt in bekannter Weise eine Verseifung des Acetals: Glykolsäure und Aceton werden abgespalten und es entsteht 2, 4-Dioxy-3-keto-buttersäure (X). Diese erleidet als β-Ketocarbonsäure unter der Einwirkung von verdünnten Säuren eine Keton-Spaltung, die zu Dioxyaceton und Kohlendioxyd führt. Aus dem Dioxyaceton entsteht weiterhin das Methylglyoxal. *Fittig* und *Erlenmeyer* [16]) beobachteten an dem Äthylester des 2, 4-Diäthylesters der Verbindung X eine analoge Keton-Spaltung durch verdünntes Alkali, die hier zu CO_2 und dem Diäthyläther des Dioxyacetons führte.

Somit bietet der Säure-Abbau der nach V formulierten Monoaceton-furtondisäure dem Verständnis keine Schwierigkeiten.

Eine sichere Entscheidung zwischen den Formeln IV und V konnte nur unter folgendem Gesichtspunkt erfolgen: Für die Formulierung nach V wäre allein die Abfangung des Spaltstückes X in irgendeiner Form als C_4-Körper beweisend. Für die Formel IV war der sichere und eindeutige Nachweis der halbacetalischen Hydroxylgruppe unbedingt erforderlich.

16) Fittig und Erlenmeyer: A. **269,** 28 (1892).

Ich hatte — wie bereits erwähnt — bei der Methylierung des Silbersalzes neben dem 1-Methyl-monoaceton-furtondisäure-dimethylester noch eine zweite Verbindung erhalten von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_7$, die sich durch gutes Kristallisationsvermögen auszeichnete. Diese Substanz enthielt nur eine Methoxylgruppe. Bei der Verseifung wurde in der Hitze ein Mol. Kalilauge fast augenblicklich verbraucht, ein zweites Mol. bedeutend langsamer. Das Verseifungsprodukt war mit dem Kaliumsalz der Monoaceton-furtondisäure identisch. Bei der Methylierung muß also eine Lactonbildung eingetreten sein. Für die dabei beteiligte Hydroxylgruppe kommt nur die primäre Hydroxylgruppe am C_1-Atom in Betracht.

Für den folgenden Konstitutionsbeweis ließ sich dieser Lactonester wegen der leichten Verseifbarkeit zum Dikaliumsalz ohne Bedenken anwenden.

Die für die Formulierung IV geforderte freie Hydroxylgruppe am C_2-Atom ließ sich nicht methylieren. Weder der Lactonester noch die Trimethylverbindung zeigte bei der Nachmethylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd eine Erhöhung des Methoxylgehalts. Auch die Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin führte zu keinem Erfolg. Diese Mißerfolge ließen sich vielleicht noch durch den tertiären Charakter der Hydroxylgruppe deuten. Aber selbst der für schwer methylierbare Hydroxyle oft gangbare Weg über die Natriumverbindung des Alkohols und deren Umsetzung mit Jodmethyl gelang nicht. Die Bestimmung nach *Tschugaeff-Zerewitinoff* zeigte jedoch die Anwesenheit von einem Atom aktivem Wasserstoff an. Doch ist dieser Befund allein nicht beweisend für die Formel IV, da auch Methylengruppen, deren Wasserstoffatome durch die Nachbarschaft stark negativer Gruppen gelockert sind, nach obiger Methode aktiven Wasserstoff anzeigen: z. B. Acetylaceton, Malonsäure-diäthylester u. a.

Für eine Formulierung der Monoaceton-furtondisäure nach V spricht zunächst schon die leichte Bildung eines Lactons bei der Methylierung. Die leichte Lactonbildung von Osonsäuren ist bekannt; sie führt in der Hexosereihe zu Isomeren der Ascorbinsäure [17]). Für die 2, 4-Dioxy-3-keto-buttersäure ist — als Osonsäure der C_4-Reihe — dasselbe anzunehmen. Ihr Lacton wäre die von *Micheel* und *Jung* auf anderem Wege dargestellte Oxytetronsäure [18]). Diese Verbindungen zeichnen sich alle durch ein starkes Reduktionsvermögen gegen Jod aus. An Hand dieser auffallenden

17) Maurer und Schiedt: B. **66,** 1054 (1933), B. **67,** 1239 (1934); Ohle, Erlbach und Carls: B. **67,** 324 (1934).

18) Micheel und Jung: B. **66,** 1291 (1933), **67,** 1660 (1934).

Eigenschaft war die Möglichkeit gegeben, nach dem aus Formel V zu erwartenden C_4-Körper zu suchen.

Ich hydrolysierte zuerst das Kaliumsalz der Monoaceto-furtondisäure bei Zimmertemperatur mit verdünnter Säure. Nach Rückgang der optischen Drehung war jedoch nur ein ganz geringer Jodverbrauch festzustellen. Eine so geringe Lactonbildung war bei Gegenwart von 2, 4-Dioxy-3-keto-buttersäure nicht zu erwarten. Da die Hydrolyse des Kaliumsalzes sehr langsam vor sich ging, bestand immerhin die Möglichkeit, daß sich bereits gebildetes Lacton bei der gegebenen Temperatur über die mit dem Lacton im Gleichgewicht stehende Säure wieder zersetzt hatte.

In dem Lactonester war jedoch die Lactonbildung bereits eingetreten, so daß bei der Hydrolyse sofort größere Mengen Oxytetronsäure vorliegen mußten. Tatsächlich zeigte sich auch bei der Hydrolyse des Lactonesters mit salzsaurem 40-proz. Alkohol bereits ein beachtliches Reduktionsvermögen, das etwa 20% Oxytetronsäure entsprach. Die Lösung gab mit Eisen-3-chlorid eine intensive Violettfärbung.

Ich nahm nun die Abspaltung des Acetonrests in absolut methylalkoholischer Salzsäure vor. Dabei war nur eine geringfügige CO_2-Abspaltung zu beobachten. Die optisch inaktive Reaktionslösung ergab einen Jodverbrauch in saurer Lösung, der 87,5% gebildeter Oxytetronsäure entsprach.

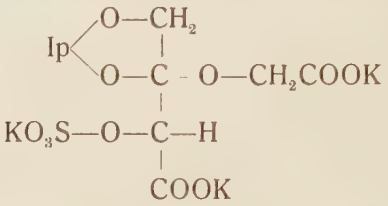
Für den positiven Nachweis der Oxytetronsäure war mir eine Möglichkeit gegeben durch eine Arbeit von *Ohle* und *Groß* [19]) über die Kondensationsprodukte des o-Phenylendiamins mit Polycarbonylverbindungen. Sie hatten dabei aus dehydrierter Oxytetronsäure ein sehr charakteristisches Kondensationsprodukt mit 2 Mol. o-Phenylendiamin von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_2N_4$ erhalten, das sich durch gutes Kristallisationsvermögen auszeichnete.

Ich versetzte die Reaktionslösung des Spaltungsansatzes mit der berechneten Menge Chinon und erhielt auf Zusatz von o-Phenylendiamin in 66-proz. Ausbeute das gelbe Kondensationsprodukt der dehydrierten Oxytetronsäure. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigten die Identität dieses Produkts mit der Substanz von *Ohle* und *Groß*.

Damit ist die Konstitution der Monoaceton-furtondisäure eindeutig bewiesen. Sie entspricht der Formulierung V (Seite 13). Da sich die Verbindung von *Ohle* und *Neuscheller* in einfacher Weise mit meinem Dikaliumsalz verknüpfen läßt und die anderen Derivate der Furtondisäure und Furtontrisäure ihrer Bildung und ihren

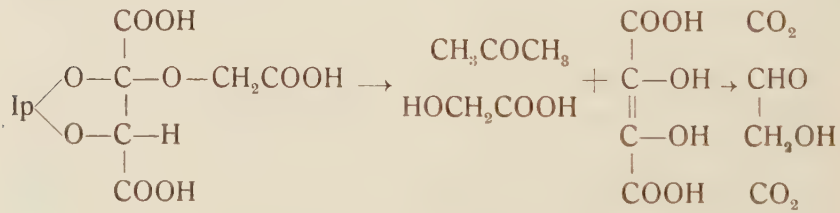
19) Ohle und Groß: B. 68, 2262 (1935),

Eigenschaften nach auf ähnlichen Bau schließen lassen, ist auch die Konstitution dieser Verbindungen gegeben. Das β-Trikaliumsalz und der Phosphorsäureester der Monoaceton-furtondisäure leiten sich von der Formel V ab. Das α-Trikaliumsalz von *Ohle* und *Coutsicos* entspricht der Formel XI.



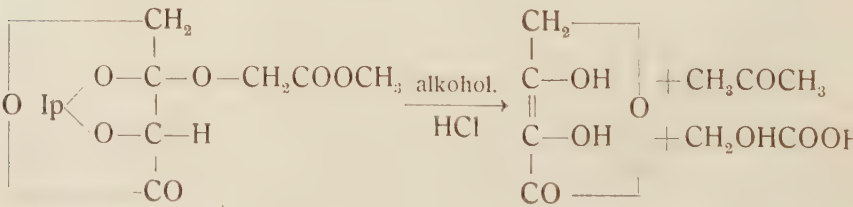
XI.

Das Kaliumsalz der Monoaceton-furtontrisäure (XII) stellt somit ein Derivat der Dioxymaleinsäure (XIII) dar. Für diese hat *Fenton* [20]) den glatten Zerfall durch Säureeinwirkung festgestellt. Als Spaltprodukte treten auf: 2 Mol. CO_2 und Glykolaldehyd, also dieselben Produkte, die *Ohle* und *Garcia* bei der Hydrolyse der Furtontrisäure fanden. Für den Säureabbau gilt also folgendes Schema:



XII. XIII.

Dem für den Konstitutionsbeweis wichtigen Lactonester kommt die Formel XIV zu.



XIV. Oxytetronsäure

20) Fenton: Soc. **65**, 902 (1894) und **67**, 774 (1895).

Ungeklärt bleibt nur die Anwesenheit des aktiven Wasserstoff-Atoms in dem Lactonester. Möglicherweise ist das H-Atom an C_3 durch die Häufung von Sauerstoff-Atomen in seiner Nachbarschaft leicht beweglich geworden.

Über die Oxydation der β-Diaceton-fructose ist noch einiges nachzutragen. Die Ausbeuten an Dikaliumsalz betrugen maximal nur 18% der Theorie. Ein Teil der β-Diaceton-fructose wurde bis zu CO_2 und H_2O durchoxydiert. Bei der Neutralisation der Oxydationsansätze entwichen von Anfang an reichliche Mengen CO_2. Freies Alkali war also nicht aufgetreten. Legt man das Vorliegen von Kaliumbicarbonat oder Kaliumcarbonat zugrunde, so berechnet sich aus dem Schwefelsäureverbrauch, daß 10 bzw. 20% der angesetzten β-Diaceton-fructose völlig bis zu CO_2 durchoxydiert worden sind. In geringem Maße trat auch Oxydation am C_1-Atom der β-Diaceton-fructose ein unter Bildung von diaceton-2-keto-gluconsaurem Kalium. Dieses Salz selbst wurde zwar nicht isoliert, sondern nach der Hydrolyse mit verdünnter Säure als 2-keto-gluconsaures Kalium nachgewiesen. Die daraus berechnete Ausbeute an Diaceton-2-keto-gluconsäure betrug nur 3—5% der angesetzten β-Diaceton-fructose. Da diese Verbindung unter den gegebenen Versuchsbedingungen jedoch weiteroxydiert wird zum Furtontrisäurederivat, kann ein erheblich höherer Prozentsatz der β-Diaceton-fructose über Oxydation am C_1-Atom abgebaut worden sein.

Für die Entstehung von Diaceton-2-keto-gluconsäure könnte man die allmählich auftretende bicarbonatalkalische Reaktion verantwortlich machen. Zur Prüfung dieses Einflusses arbeitete ich einen Oxydationsansatz in der Weise auf, daß ich das Permanganat in kleinen Portionen zusetzte und nach dem Verbrauch jedesmal erst genau neutralisierte, ehe ich neues Permanganat zufügte. Die Drehungswerte — umgerechnet auf die Konzentrationsverhältnisse bei der Aufnahme der Oxydationskurve — wichen nur geringfügig von der Kurve a ab (Fig. II auf Seite 9). Man darf daher der bicarbonatalkalischen Reaktion keine erhebliche Beeinflussung des Oxydationsverlaufs zuschreiben.

In den Rückständen der Oxydationsansätze waren noch große Mengen optisch aktive Substanzen enthalten. Ich konnte daraus nur ein amorphes Pulver erhalten, das in seinen Eigenschaften dem Trikaliumsalz der Monoaceton-furtontrisäure ähnlich war. Bei den unangenehmen Eigenschaften dieser Substanz war eine weitere Reinigung aber nicht möglich.

Um Schlüsse über andere mögliche Komponenten zu ziehen, studierte ich noch die weitere Oxydation der Monoaceton-furtondisäure durch Kaliumpermanganat. Wie die Kurve a in Fig. III

Oxydationskurven der Monoaceton-furtondisäure.

a = in anfangs neutraler Lösung.
b = in alkalischer Lösung.

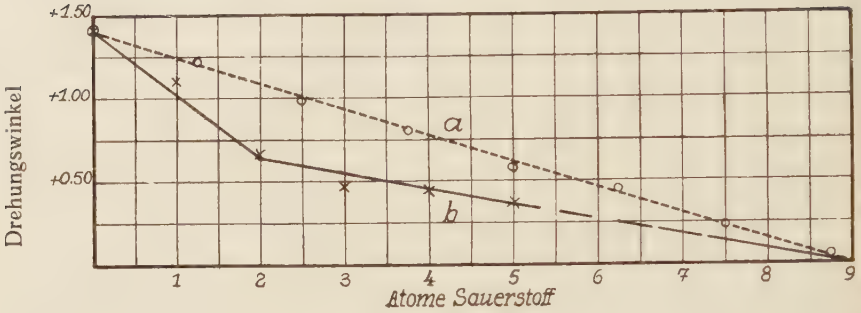


Fig. III.

(Seite 20) durch ihren linearen Verlauf anzeigt, wird in neutraler Lösung jedes Molekül bis zu optisch inaktiven Substanzen durchoxydiert, ohne daß es zur Anreicherung eines Zwischenprodukts kommt. Die Oxydation in alkalischer Lösung nimmt jedoch einen anderen Verlauf. Die Kurve b (Fig. III) weicht nicht allein erheblich von der Kurve a ab, sondern zeigt auch einen deutlichen Knickpunkt bei Anwendung von 2 Atomen Sauerstoff. Die beiden Äste der Kurve b zeigen wieder annähernd linearen Charakter. Beide Kurven führen bei Anwendung von 9 Atomen Sauerstoff bis zur optischen Inaktivität. Dies ist die Sauerstoffmenge, die bei Schonung des abgespaltenen Acetons bis zu CO_2 und H_2O führen muß.

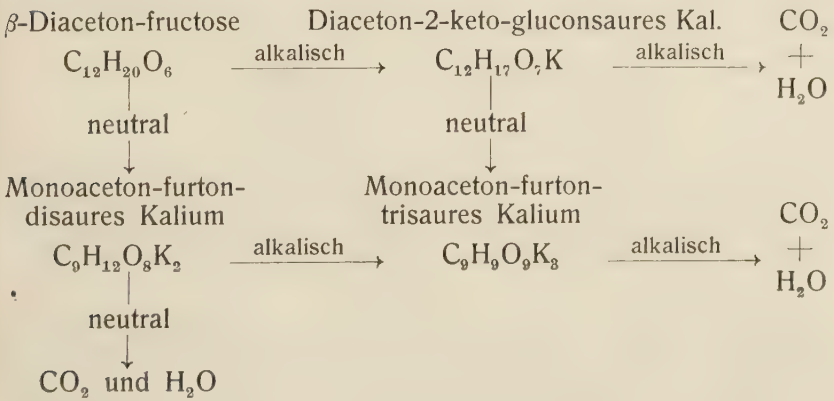
Nach den bei der Oxydation der β-Diaceton-fructose gewonnenen Erfahrungen ist die Kurve b so zu deuten:

Unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff geht in alkalischer Lösung die primäre Alkoholgruppe der Monoaceton-furtondisäure in die Carboxylgruppe über unter Bildung der Monoaceton-furtontrisäure. Diese wird von weiterem Oxydationsmittel völlig durchoxydiert.

Im Gegensatz zu Kurve b der Fig. II, bei der aus der Lage des Knickpunktes ziemlich genau die Drehung des Kaliumsalzes der Diaceton-2-keto-gluconsäure zu berechnen ist, entspricht dem Knickpunkt der Kurve b in Fig. III eine höhere Drehung ($[\alpha]_D = +22^0$), als *Ohle* und *Garcia* für das Trikaliumsalz angeben ($[\alpha]_D = +10{,}5^0$). Daraus läßt sich schließen, daß das Zwischenprodukt hier nicht quantitativ angereichert wird.

Bei der Aufarbeitung eines Oxydationsansatzes mit 2 Atomen Sauerstoff erhielt ich ein amorphes Salz von höherem Kaliumgehalt als das Ausgangsmaterial und einer Drehung von $[\alpha]_D = +19{,}4^0$. Es war nicht möglich, aus dieser amorphen Masse ein einwandfreies, kristallisiertes Produkt zu erhalten, das mit den Angaben von *Ohle* und *Garcia* in Übereinstimmung zu bringen wäre. Durch basisches Bleiacetat erhielt ich ein basisches Bleisalz, dessen Zusammensetzung der Formel $C_9H_9O_9(PbOH)_3 \cdot 2H_2O$ entspricht. Das Kristallwasser wird bei 100° im Vakuum glatt abgegeben. *Ohle* und *Garcia* geben für ihr basisches Bleisalz die Zusammensetzung $C_9H_9O_9(PbOH)_3 \cdot H_2O \cdot 2H_2O$ an. Beim Trocknen sollen nur 2 Mol. Kristallwasser abgegeben werden. Ich vermute, daß *Ohle* und *Garcia* noch kein reines Produkt in Händen hatten, und verzichtete daher auf eine weitere Identifizierung. Aus der Analyse des basischen Bleisalzes folgt jedoch mit Sicherheit die Bildung einer dritten Carboxylgruppe. Auch bei der Oxydation der Monoaceton-furtondisäure wird also in alkalischer Lösung die primäre Alkoholgruppe bevorzugt angegriffen.

Für die Oxydation der β-Diaceton-fructose ergibt sich somit das Schema:



Es zeigt sich somit ein charakteristischer Unterschied im Reaktionsverlauf bei der Oxydation der β-Diaceton-fructose in alkalischer und in neutraler Lösung.

In alkalischer Lösung wird fast quantitativ die primäre Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert. Der unterschiedliche Verlauf muß seine Ursache in der durch das Alkali bewirkten Ver-

änderung des Zuckermoleküls haben. Diese Veränderung besteht aber in der Erhöhung der Alkoholat-Ionen-Konzentration. Somit dürfte der erste Angriff des Permanganats in der Entladung von Alkoholat-Ionen bestehen. Die dabei entstehenden Radikale werden dann weiter bis zur Carboxylgruppe oxydiert.

In neutraler Lösung tritt dagegen ein anderer Vorgang in den Vordergrund: Die Aufsprengung von C-H-Bindungen an den verätherten Hydroxylgruppen. Diese Art der Oxydation entspricht also den von *Haber* und *Willstätter* [21]) entwickelten Vorstellungen über den Verlauf biologischer Oxydationsvorgänge. Die in neutraler Lösung geringere Reaktionsfähigkeit der primären Alkoholgruppe zeigt sich schon darin, daß trotz Anwendung von 4 Atomen Sauerstoff über 35% der angesetzten β-Diaceton-fructose vom Oxydationsmittel völlig verschont werden.

Ein Abbau der β-Diaceton-fructose an den sekundären C-Atomen ist sicher nur bei dem 20% Furtondisäurederivat nachweisbar. Auf welchem Wege die Hauptmenge der β-Diaceton-fructose oxydiert wird, läßt sich nicht feststellen.

Wird die freie Hydroxylgruppe der β-Diaceton-fructose verestert, so ist die primäre Alkoholgruppe in neutraler Lösung in noch viel höherem Maße vor der Einwirkung des Permanganats geschützt. *Ohle* und *Neuscheller* erhielten bei der Oxydation der β-Diaceton-fructose-1-schwefelsäure:

15% Ausgangsmaterial zurück,
35% an Furtondisäurederivat und
35% Glykolsäure-schwefelsäureester.

Danach sind also 85% der Verbindung nicht am C_1-Atom anoxydiert worden. Ob der Alkoholgruppe am C_6-Atom eine ähnliche Resistenz zukommt, läßt sich jedoch weder aus der Oxydation der β-Diaceton-fructose noch ihres Schwefelsäureesters entscheiden.

Wie wirken sich nun die vorliegenden Versuchsergebnisse auf *Ohles* Theorie der Primärvorgänge beim Zuckerabbau aus?

Nach der nun gesicherten Konstitution der Furtonsäuren können die an ihnen beobachteten Zerfallserscheinungen nicht mehr als Parallelen zum biochemischen Zuckerabbau herangezogen werden. Der Zerfall der Furtonsäuren erfolgt nicht über die Stufe der C_3-Körper. Als erstes Spaltstück tritt vielmehr ein C_4-Körper auf. Erst aus diesem entsteht dann im speziellen Fall der Monoaceton-furtondisäure Methylglyoxal.

21) Haber und Willstädter: B. **64**, 2849 (1931).

Andrerseits zeigt aber die Oxydation der β-Diaceton-fructose, daß in der Nähe des Neutralpunktes sehr wohl eine Oxydation sekundärer Alkoholgruppen unter Schonung der primären Gruppen eintreten kann, besonders wenn diese verestert sind. Dadurch liegt die von *Ohle* in seiner Theorie geforderte Bildung der 5-Keto-fructose-1, 6-diphosphorsäure aus dem *Harden-Young*-Ester durchaus im Bereich der Möglichkeit. Die 5-Keto-fructose ist inzwischen von *Micheel* und *Horn* [22]) synthetisiert worden. Sie wird von Hefe vergoren. Dieser Befund steht also im Einklang mit der Theorie von *Ohle*.

22) Micheel und Horn: A. **515**, 1 (1935).

II. Praktischer Teil.

Oxydationskurven der β-Diaceton-fructose.

Die Drehungsänderungen bei der Oxydation der β-Diaceton-fructose mit Kaliumpermanganat wurden in zwei Versuchsreihen bestimmt:

1. in neutraler Lösung (Kurve a. Fig. II, Seite 9),
2. in alkalischer Lösung (Kurve b, Fig. II).

Zum Vergleich ist in der Fig. II (Kurve c) noch die Drehungsänderung bei der Oxydation der Diaceton-2-keto-gluconsäure in neutraler Lösung wiedergegeben. Die Werte für diese Kurve sind der Arbeit von *Ohle* und *Garcia* entnommen.

Je 0,520 g reine β-Diaceton-fructose wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit wachsenden Mengen etwa 1-n-$KMnO_4$-Lösung versetzt. In der zweiten Versuchsreihe setzte ich außerdem je 4 ccm 1-n-KOH-Lösung zu. Nach beendeter Oxydation saugte ich den Mangandioxyd-Schlamm ab, wusch mit heißem Wasser gut nach und neutralisierte mit Schwefelsäure. Die Lösung wurde dann stark eingeengt und auf 50 ccm aufgefüllt. Die Drehung las ich im 2-dm-Rohr ab.

Tabelle I.

Atome Sauerstoff	Abgelesener Drehungswinkel	
	neutrale Lösung	alkalische Lösung
0	— 0,69	— 0,69
1	— 0,40	— 0,77
2	— 0,23	— 0,90
3	— 0,08	— 0,80
4	+ 0,06	— 0,67
5	+ 0,13	— 0,59
6	+ 0,13	— 0,42
7	+ 0,11	
8	+ 0,10	
9	+ 0,09	
10	+ 0,09	

Kaliumsalz der Monoaceton-furtondisäure (V).

Die beste Ausbeute an Dikaliumsalz erzielte ich nach der folgenden Darstellungsart:

520 g reinste β-Diaceton-fructose werden in 8 l Wasser gelöst. Unter gutem Turbinieren gibt man 843 g fein gepulvertes

Kaliumpermanganat (entsprechend 4 Atomen Sauerstoff) in kleinen Portionen zu. Das Eintragen soll in etwa 45 Minuten beendet sein. Die Temperatur der Lösung steigt erst langsam, dann schneller bis auf etwa 70—80°. Sobald die Temperatur wieder zu fallen beginnt, überzeugt man sich in einer Probe von dem völligen Verbrauch des Permanganats. Die Lösung wird noch warm durch eine große Porzellan-Nutsche abgesaugt. Der Mangandioxyd-Schlamm wird so lange mit heißem Wasser nachgewaschen, bis eine Probe des Filtrats nach dem Aufkochen mit verdünnter Salzsäure Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert.

Filtrat und Waschwasser werden mit verdünnter Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Von Zeit zu Zeit unterbricht man die Destillation, um vom Ausgeschiedenen abzufiltrieren. Nötigenfalls wird die Lösung in der Kälte wieder neutralisiert. Insgesamt werden zur Neutralisation des Ansatzes 450—500 ccm 5-n-H_2SO_4 verbraucht. Man dampft zunächst bis auf etwa 200 ccm ein und prüft die Lösung auf SO_4-Ionen. Ist der Sirup sulfatfrei, so wird weiter bis zur glasigen Beschaffenheit eingedampft.

Das bisher Abfiltrierte besteht aus einem Gemenge von Kaliumsulfat und nichtoxydierter β-Diaceton-fructose. Man trocknet gut und extrahiert dann mit Benzin die β-Diaceton-fructose. Auf diese Weise erhält man ungefähr ein Drittel der angesetzten β-Diaceton-fructose zurück. In dem in Benzin unlöslichen Teil ist zuweilen schon etwas rechtsdrehendes Dikaliumsalz enthalten. In diesem Falle wird mit 75-proz. Alkohol ausgekocht und das sulfatfreie Filtrat mit dem Hauptansatz weiterverarbeitet.

Der Kolben mit dem stark eingedampften Rückstand wird nun zerschlagen und der Inhalt mit etwa der doppelten Menge absolutem Methylalkohol gut verrieben.. Dabei fällt das Kaliumsalz der Monoaceton-furtondisäure als Mono-Hydrat aus. Die Fällung entsteht oft, besonders wenn der Sirup sehr dunkel gefärbt ist, erst nach langem Stehen oder nach dem Animpfen mit reinem Dikaliumsalz. Das Rohprodukt zeigt eine Drehung von etwa $[\alpha]_D = +50^0$ und ist 90—95-proz. Die Ausbeute beträgt 50—75 g. Die maximale Ausbeute — unter Berücksichtigung der zurückgewonnenen β-Diaceton-fructose — betrug 18% der Theorie.

Ich versuchte, durch Änderung obiger Versuchsbedingungen zu besseren Ausbeuten zu gelangen. Alle diese Versuche liefen negativ aus.

Sowohl durch Kühlen wie durch äußeres Erwärmen des Oxydationsansatzes wurde die Ausbeute verschlechtert. In der Hitze und ebenso bei Anwendung von mehr Permanganat war das ent-

stehende Dikaliumsalz von einer niedriger drehenden Substanz begleitet, die einen höheren Kaliumgehalt hat und ein schwer lösliches basisches Bleisalz liefert. Bei starker Verunreinigung durch diese Substanz war die Reinigung des Dikaliumsalzes sehr schwierig und nur unter großen Verlusten durchführbar.

Wahrscheinlich handelt es sich dabei um das Kaliumsalz der Monoaceton-furtontrisäure. Es darf angenommen werden, daß es sich bei dem von *Ohle* und *Garcia* aus β-Diaceton-fructose isolierten Produkt ebenfalls um ein solches Gemisch gehandelt hat, denn sie hatten die Oxydation bei 100° und mit 9 Atomen Sauerstoff durchgeführt.

Um den Einfluß der bicarbonat-alkalischen Reaktion bei der Oxydation zu prüfen, wurde folgender Ansatz durchgeführt:

Zu einer Lösung von 52,0 g reiner β-Diaceton-fructose in 800 ccm Wasser wurde jeweils nur die einem halben Atom Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat zugefügt. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur bis zur Entfärbung geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Mangandioxyd-Schlamms wurde genau neutralisiert und Volumen und Drehvermögen der Lösung bestimmt. Dann wurde ein neues Quantum Permanganat zugefügt und — wie eben beschrieben — weiterverarbeitet. Die auf die entsprechende Konzentration umgerechneten Drehungswerte weichen jedoch nur unwesentlich von den aus der Kurve a (Fig. II Seite 9) abgelesenen Werten ab.

Tabelle II.

Atome Sauerstoff	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
Drehungswinkel umgerechnet α_D^0	— 0,50	— 0,38	— 0,31	— 0,18	— 0,12	— 0,06	+ 0,03
Aus der Kurve a abgelesen α_D^0	— 0,53	— 0,41	— 0,31	— 0,22	— 0,14	— 0,07	+ 0,05

Das Dikaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol und in anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Fehlingsche Lösung wird nach dem Aufkochen mit verdünnter Salzsäure stark reduziert.

Zur Reinigung wurde das Dikaliumsalz in einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge 90-proz. Methylalkohol in der Hitze gelöst. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und im Exsiccator im Brutraum stehengelassen. Nach einigen Tagen schied sich das Dikaliumsalz

in schön ausgeprägten, großen Kristallen ab. Sie wurden abgesaugt und mit 90-proz. und dann mit absolutem Methylalkohol gewaschen. Zur Analyse wurde das bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrocknete Salz verwendet.

$[\alpha]_D^{18} = +\ 53{,}2^0$ (Wasser, c = 3,254).

0,7615 g Substanz verloren bei 100°/20 mm 0,0395 g an Gewicht.

0,2789 g Substanz: 0,1409 g K_2SO_4.

0,1298 g Substanz: 0,1491 g CO_2 und 0,0485 g H_2O.

$C_9H_{12}O_8K_2 \cdot H_2O$ (344,3)
ber. H_2O 5,23%; K 22,71%; C 31,37%; H 4,10%,
gef. H_2O 5,19%; K 22,67%; C 31,33%; H 4,18%.

Die Monoaceton-furtondisäure liefert ein schwerer lösliches Silber-, Calcium- und Bariumsalz.

Das *Silbersalz* wurde aus der konzentrierten Lösung des Dikaliumsalzes mit Silbernitrat bei 0° gefällt. In feuchtem Zustand ist es nicht haltbar: es färbt sich nach kurzer Zeit dunkel. Es kristallisiert als Mono-Hydrat.

0,6532 g Substanz verloren bei 100°/20 mm 0,0242 g an Gewicht.

0,2813 g Substanz: 11,7 ccm 1/10 n-NH_4SCN-Lösung.

$C_9H_{12}O_8Ag_2 \cdot H_2O$ (481,9) ber. H_2O 3,74%; Ag 44,78%,
gef. H_2O 3,71%; Ag 44,87%.

Das *Bariumsalz* wurde durch Fällung mit Bariumchlorid in der Hitze erhalten. Es kristallisiert mit 1,5 H_2O, die beim Stehen im Exsiccator bereits langsam abgegeben werden.

0,8677 g Substanz verloren bei 100°/20 mm 0,0572 g an Gewicht.

$C_9H_{12}O_8Ba \cdot 1{,}5\,H_2O$ (412,5) ber. H_2O 6,55%,
gef. H_2O 6,59%.

0,5798 g getrocknete Substanz: 0,3508 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}O_8Ba$ (385,5) ber. Ba 35,64%,
gef. Ba 35,60%.

Die Löslichkeit des Bariumsalzes in Wasser beträgt bei 22° etwa 1 : 25.

Das *Calciumsalz* wurde in analoger Weise hergestellt. Es kristallisiert mit 6 H_2O. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft jedoch nur 1,5 H_2O auf.

1,7247 g Substanz verloren bei 100°/20 mm 0,4742 g an Gewicht.

$C_9H_{12}O_8Ca \cdot 6\,H_2O$ (396,2) ber. H_2O 27,27%,
gef. H_2O 27,50%.

0,2771 g getrocknete Substanz nahmen an der Luft 0,0264 g an Gewicht zu.

Für 1,5 H_2O berechnete Zunahme 9,38%,
gef. 9,53%.

0,3551 g getrocknete Substanz: 0,1659 g $CaSO_4$.

$C_9H_{12}O_8Ca$ (288,2) ber. Ca 13,91%,
gef. Ca 13,75%.

Die Löslichkeit des Hexa-Hydrats beträgt bei 22° etwa 1 : 17.

Untersuchung der optisch-aktiven Rückstände.

In den alkoholischen Mutterlaugen der Oxydationsansätze blieben stets erhebliche Mengen optisch-aktiver Substanzen gelöst. Auf Zusatz von Äther oder sehr viel Äthylalkohol fiel ein voluminöser Niederschlag, der sich nur unter Ausschluß von Feuchtigkeit absaugen ließ. Die Substanz war äußerst hygroskopisch und enthielt selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator wechselnde Mengen Wasser. Mit basischem Bleiacetat fiel ein amorpher Niederschlag. Die bei 100° und 20 mm Druck getrocknete Substanz zeigte $[\alpha]_D$ = + 16—17° und enthielt 27% Kalium. Auch durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther ließ sich kein definiertes Salz erhalten. Die Eigenschaften der Substanz lassen ein Gemisch der Kaliumsalze der Monoaceton-furtondisäure und Monoaceton-furtontrisäure vermuten. *Ohle* und *Garcia* geben für das Trikaliumsalz die Drehung $[\alpha]_D$ = + 10,4° an und einen Kaliumgehalt von 29,60%.

Nachweis der Diaceton-2-keto-gluconsäure in den Rückständen.

Der Nachweis von Diaceton-2-keto-gluconsäure unter den Bestandteilen der Oxydations-Rückstände erfolgte durch Isolierung von 2-keto-gluconsaurem Kalium.

1/20 des Rückstandes (8,0 g) wurde in wenig Wasser gelöst und mit 25 ccm 1-n-H_2SO_4 versetzt. Dann wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und der Rückstand mit 25 ccm 1-n-H_2SO_4 aufgenommen. Nach eintägigem Stehen im Brutraum war die Abspaltung des Acetons beendet; die Drehung blieb nun konstant. Nach der quantitativen Fällung der Schwefelsäure durch Barytlauge wurde das Filtrat mit Kalilauge neutralisiert und

im Vakuum eingedampft. Die stark eingeengte Lösung wurde mit Methylalkohol bis zur gerade wieder verschwindenden Trübung versetzt. Nach 24 Stunden fielen schön ausgeprägte Kristalle von 2-keto-gluconsaurem Kalium. Die Ausbeute betrug 0,400 g. Diese Menge entspricht — bezogen auf den gesamten Rückstand — 10,4 g diaceton-2-keto-gluconsaurem Kalium.

$[\alpha]_D^{19} = -73{,}6^0$ (Wasser, c = 2,620).
0,1715 g Substanz: 0,0640 g K_2SO_4.
$C_6H_9O_7K$ (232,2) ber. K 16,85%,
gef. K 16,75%.

Da für das Kaliumsalz der 2-Keto-gluconsäure in einer früheren Arbeit [23]) Kristallwasser-Gehalt und daher andere Analysenzahlen angegeben waren, analysierte ich zum Vergleich reines 2-keto-gluconsaures Kalium.

$[\alpha]_D^{19} = -74{,}0^0$ (Wasser, c = 2,554).
0,6167 g Substanz verloren bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0,0007 g an Gewicht.
0,4391 g getrocknete Substanz: 0,1639 g K_2SO_4.
$C_6H_9O_7K$ (232,2) ber. K 16,85%,
gef. K 16,75%.

Das Kaliumsalz der 2-Keto-gluconsäure kristallisiert o h n e Kristallwasser.

Säureabbau der Monoaceton-furtondisäure.

In 90-proz. Essigsäure ist bei 22° selbst nach 24 Stunden kaum eine merkliche Änderung der Drehung festzustellen. Bei 40° ist dieselbe Lösung aber bereits in 24 Stunden optisch-inaktiv. In normaler Salz- oder Schwefelsäure tritt auch bei 22° schon ein rascher Zerfall ein. Dabei ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten (CO_2). Das inaktive Reaktionsprodukt besitzt einen starken süßlichen Geruch (Acetol). Fehlingsche Lösung wird schon in der Kälte stark reduziert. Die saure Lösung verbraucht nur ganz geringe Mengen Jod:

1,720 g Kaliumsalz: 1,87 ccm 1/10 n-Jod-Lösung.

Die quantitative Bestimmung der Spaltstücke erfolgte nach der Hydrolyse des Dikaliumsalzes bei 100°. Dabei wurden — neben Aceton — nachgewiesen:

23) Ohle: B. **58**, 2583 (1925).

0,94 Mol. Kohlendioxyd,
0,75 Mol. Glykolsäure,
0,78 Mol. Methylglyoxal

pro Mol. hydrolysiertes Dikaliumsalz.

Kohlensäurebestimmung: Die Kohlensäure wurde titrimetrisch bestimmt. Die Substanz wurde in einem kleinen Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Wasserdampf und nichtgasförmige Reaktionsprodukte kondensierten sich in einem aufgesetzten Rückflußkühler; die Kohlensäure gelangte in eine Vorlage mit Barytlauge. Die Gasentwicklung beginnt bei etwa 70° und ist in wenigen Minuten beendet. Zur vollständigen Übertreibung der gebildeten Kohlensäure drückte ich noch 45 Minuten lang einen langsamen CO_2-freien Luftstrom durch die Apparatur. In der Vorlage bestimmte ich dann die gebundene Kohlensäure als Differenz der Neutralisation gegen Phenolphtalein und gegen Methylorange.

0,9258 g Substanz: 4,70 ccm n-HCl = 0,1034 g CO_2.
0,9578 g Substanz: 5,22 ccm n-HCl = 0,1148 g CO_2.

Die gefundenen Kohlensäure-Mengen entsprechen 0,88 bzw. 0,94 Mol. CO_2 pro Mol. Dikaliumsalz.

Glykolsäurebestimmung: Glykolsäure wurde nach dem von *Ohle* und *Coutsicos* [6]) angegebenen Verfahren als basisches Bleisalz bestimmt. Der Niederschlag zeigte unter dem Mikroskop die charakteristischen Nadeln und Büschel des basischen Bleiglykolats. Er löste sich klar in verdünnter Essigsäure, war also frei von Bleisulfat. Die Glykolsäure stellt ein primäres Produkt des Säureabbaus dar; durch die Abwesenheit von Oxalsäure im Hydrolysenprodukt war ihre Entstehung aus Glyoxylsäure ausgeschlossen.

0,9121 g Dikaliumsalz: 0,6100 g basisches Bleiglykolat.
Dies entspricht 0,75 Mol. Glykolsäure pro Mol. Dikaliumsalz.
0,5711 g Substanz verloren bei 100°/20 mm 0,0331 g an Gewicht.
$(C_2H_3O_2)_2Pb \cdot PbO \cdot 2H_2O$ (616,5) ber. H_2O 5,84%,
gef. H_2O 5,80%.
0,2647 g getrocknete Substanz: 0,2781 g $PbSO_4$.
$(C_2H_3O_2)_2Pb \cdot PbO$ (580,5) ber. Pb 71,41%,
gef. Pb 71,78%.

Methylglyoxalbestimmung: Methylglyoxal wurde als drittes Spaltstück der sauren Hydrolyse zunächst als Phenylosazon nachgewiesen. Das inaktive Hydrolysenprodukt wurde zur Vertreibung von Aceton unter mehrmaligem Nachfügen von Wasser eingedampft. Im Rückstand fiel auf Zusatz von Natriumacetat und

Phenylhydrazin ein rotgelbes öliges Produkt, das erst nach einigem Stehen erstarrte. Das Rohprodukt schmolz bei 135°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt bis auf 148°. Schmelzpunkt und Analyse ergaben das Vorliegen von Methylglyoxalphenylosazon.

0,1309 g Substanz: 0,3404 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
0,1121 g Substanz: 21,6 ccm N_2 (760 mm/20°).
$C_{15}H_{16}N_4$ (252,2) ber. C 71,39%; H 6,39%; N 22,22%,
gef. C 71,52%; H 6,59%; N 22,07%.

Das Rohprodukt war aber zu unrein, um Rückschlüsse auf die Ausbeute zuzulassen. Da außerdem das gefundene Osazon auch aus Milchsäurealdehyd entstanden sein kann, wurde das Methylglyoxal noch als Dimedonderivat identifiziert.

0,005 Mol. Dikaliumsalz wurden mit 20 ccm n-HCl 15 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Dann wurden 0,01 Mol. Dimedon (5, 5-Dimethyl-cyclo-hexandion-1, 3) zugefügt. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Dimedonderivat rein erhalten: Schmelzpunkt 163°. Ausbeute 1,305 g Methylglyoxaldimedon. Dies entspricht 0,78 Mol. Methylglyoxal pro Mol. Dikaliumsalz.

0,1000 g Substanz: 0,2482 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.
$C_{19}H_{26}O_5$ (334,2) ber. C 68,22%; H 7,84%,
gef. C 67,69%; H 8,00%.

β-Trikaliumsalz
aus dem Kaliumsalz der Monoaceton-furtondisäure.

Die Einführung der Schwefelsäuregruppe in das Dikaliumsalz gelang nach dem von *Baumgarten* ausgearbeiteten Verfahren durch Einwirkung von Pyridin-N-sulfonsäure in absolutem Pyridin.

Ich trocknete 5,0 g Dikaliumsalz sorgfältig bei 100° im Vakuum. Das wasserfreie Salz wurde mit der berechneten Menge Pyridinsulfat (2,57 g) in 100 g reinem, absolutem Pyridin suspendiert. Nach und nach fügte ich 8 g Pyridin-N-sulfonsäure hinzu und schüttelte die Suspension 3 Tage lang auf der Maschine. Ich goß das Reaktionsprodukt in einen Überschuß etwa 2-n-Kalilauge und destillierte unter vermindertem Druck unter mehrmaligem Nachgießen von Wasser so lange, bis der Rückstand nicht mehr nach Pyridin roch. Ich neutralisierte nun mit Schwefelsäure und füllte auf etwa 75 ccm auf. Beim Zufügen der gleichen Menge Methylalkohol fiel das Kaliumsulfat quantitativ und rein aus. Das Filtrat blieb beim Zufügen von Bariumchlorid klar, die angesäuerte Lösung

schied in der Wärme aber Bariumsulfat ab. Das mit Tierkohle entfärbte Filtrat wurde im Vakuum eingedampft. Den Rückstand nahm ich mit 10 ccm Wasser auf und fügte so lange Methylalkohol zu, bis sich die ausgeschiedenen Flocken eben wieder lösten. Nach dem Animpfen mit dem Kaliumsalz der Monoaceton-furtondisäure-1-schwefelsäure fiel nach kurzer Zeit ein schön kristallisierter Niederschlag. Die Kristalle wurden in wenig Wasser gelöst und mit Methylalkohol in der eben beschriebenen Weise wieder gefällt. Sie waren in jeder Hinsicht identisch mit dem β-Trikaliumsalz von *Ohle* und *Neuscheller*.

Ausbeute: 5,2 g = 81% der Theorie.

Das im Exsiccator getrocknete Salz zeigte:

$[\alpha]_D^{20} = +30{,}45^0$ (Wasser, c = 1,248).

0,8289 g Substanz verloren bei 100°/20 mm 0,0615 g an Gewicht.

$C_9H_{11}O_{11}SK_3 \cdot 2H_2O$ (480,5) ber. H_2O 7,49%,
gef. H_2O 7,42%.

0,2633 g kristallwasserfreie Substanz: 0,1446 g $BaSO_4$.

0,2110 g kristallwasserfreie Substanz: 0,1256 g K_2SO_4.

$C_9H_{11}O_{11}SK_3$ (444,5) ber. S 7,21%; K 26,40%,
gef. S 7,54%; K 26,71%.

Methylierung des Silbersalzes.

20 g Dikaliumsalz wurden in 20 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 20 g Silbernitrat in kalt gesättigter Lösung tropfenweise gefällt. Der Niederschlag wurde mit einem Glasstab gut durchgearbeitet, abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung rieb ich den Rückstand mit 100 ccm 70-proz. Alkohol gut durch, saugte ab und wusch mit Alkohol gut nach. Die Trocknung des Silbersalzes erfolgte zunächst im Exsiccator und dann bei 100° im Vakuum. Ausbeute 23 g.

Die Methylierung des Silbersalzes lieferte einen Sirup, dessen Methoxylgehalt das Vorliegen des Dimethylesters der Monoaceton-furtondisäure vermuten ließ ($C_9H_{12}O_8(CH_3)_2$: $-OCH_3$ ber. 22,31%, gef. 23%). Bei der Destillation im Hochvakuum zeigte es sich indessen, daß ein Gemisch zweier Körper vorlag. Der Sirup geht unter 1,0 mm Druck innerhalb weniger Grade über (130—134°). Durch wiederholtes Fraktionieren wurden schließlich zwei Fraktionen mit 27% bzw. 16% Methoxyl erhalten. Die zweite Fraktion kristallisierte nach langem Stehen. Dadurch wurde es möglich, das Rohprodukt der Methylierung in seine beiden Hauptbestandteile zu zerlegen.

Monoaceton-furtondisäurelacton-monomethylester (XIV).

23 g fein gepulvertes, wasserfreies Silbersalz wurden mit 10 g Silberoxyd in 150 g Jodmethyl 48 Stunden lang erhitzt. Nach 24 Stunden gab ich nochmals 10 g Silberoxyd hinzu. Ich destillierte die Hauptmenge des unverbrauchten Jodmethyls auf dem Wasserbade ab und extrahierte den Rückstand mehrmals mit absolutem Äther. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 10 g eines zähen Öls zurück.

Bei der Destillation im Hochvakuum (0,05 mm) kondensierten sich im Säbel bei etwa 70—80° Badtemperatur geringe Mengen eines Öls, das bei guter Kühlung kristallisierte. Das Produkt war optisch inaktiv und schmolz bei 55—56°. Wahrscheinlich handelt es sich um das von *H. O. L. Fischer* und *Baer* [24]) beschriebene 3-Methyläther-dioxyaceton-methylcycloacetal vom Schmelzpunkt 59,5°.

0,0200 g Substanz: 19,9 ccm 1/10 n-Thiosulfat.
$(C_5H_{10}O_3)_2$ (236,2) ber. $-OCH_3$ 52,55%,
gef. $-OCH_3$ 51,45%.

Zu einer genauen Identifizierung reichte die geringe Menge des kristallisierten Produkts leider nicht aus.

Die Hauptmenge des Methylierungsprodukts ging bei 140° Badtemperatur über. Der farblose Sirup wurde mit dem kristallisierten Methylkörper angeimpft. Nach 24 Stunden war er zu einem dicken Brei erstarrt. Durch wenig Benzol-Benzin-Gemisch (1:2) ließen sich die Kristalle von dem anhaftenden Sirup trennen. Aus wenig Toluol umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 89,5°. Der Lactonester löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Äther, schwerer in kaltem Toluol; er ist in Benzin und Wasser nicht löslich.

$[\alpha]_D^{22} = +56{,}6°$ (Methylalkohol, c = 2,030).

$[\alpha]_D^{22} = +64{,}2°$ (Benzol, c = 2,880).

0,1230 g Substanz: 0,2189 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.
0,0281 g Substanz: 6,75 ccm 1/10 n-Thiosulfat.
$C_{10}H_{14}O_7$ (246,1) ber. C 48,76%; H 5,73%; $-OCH_3$ 12,60%,
gef. C 48,54%; H 5,97%; $-OCH_3$ 12,42%.

1-Methyl-monoaceton-furtondisäure-dimethylester.

Die Mutterlaugen des Lactonesters wurden eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum (0,05 mm/140° Badtemperatur) destilliert. Die erste Fraktion (etwa 2/3) war reiner Trimethylkörper.

24) H. O. L. Fischer und Baer: B. **65**, 351 (1932).

In der zweiten Fraktion kamen nach dem Animpfen mit dem Lactonester noch geringe Mengen des Monomethylkörpers. Bei genügend Material ließ sich auch dieser Rest noch durch fraktionierte Destillation trennen.

Die erste Fraktion kristallisierte auch nach monatelangem Stehen nicht. Die Analysenwerte des sirupösen Körpers stimmen auf den 1-Methyl-monoaceton-furtondisäure-dimethylester.

$[\alpha]_D^{22} = +33{,}8^0$ (Methylalkohol, c = 2,220).

0,1460 g Substanz: 0,2623 g CO_2 und 0,0877 g H_2O.

0,0344 g Substanz: 21,43 ccm 1/10 n-Thiosulfat.

$C_{12}H_{20}O_8$ (292,2) ber. C 49,29%; H 6,90%; —OCH_3 31,86%.
gef. C 49,00%; H 6,72%; —OCH_3 32,21%.

Aus 23 g getrocknetem Silbersalz wurden erhalten:

5,2 g Lactonester	= 42% der Theorie
4,6 g Trimethylkörper	= 31% der Theorie
Gesamtausbeute	= 73% der Theorie.

Verseifung des Lactonesters.

Ich löste 0,01 Mol. Lactonester (= 2,46 g) in 100 ccm 80-proz. Methylalkohol. In der Siedehitze gab ich die berechnete Menge Kalilauge (0,02 Mol.) in kleinen Portionen hinzu. Die Hälfte des Alkalis wurde fast augenblicklich verbraucht, der Rest wesentlich langsamer. Ich dampfte die Lösung im Vakuum ein und nahm mit wenig Wasser auf. Beim langsamen Einengen im Exsiccator (im Brutraum) erstarrte die Lösung nach einigen Tagen kristallin. Ich saugte die Kristalle ab, wusch zuerst mit wenig Wasser und dann mit Methylalkohol gut nach. Auf Zusatz von Äther fiel aus den Mutterlaugen noch eine zweite Fraktion aus.

Die ersten Kristalle (2,13 g) waren bereits analysenreines Kaliumsalz der Monoaceton-furtondisäure. Das Kaliumsalz lieferte ein schwer lösliches Silber-, Barium- und Calciumsalz. Ausbeute: 2,98 g = 86% der Theorie.

$[\alpha]_D^{22} = +53{,}63^0$ (Wasser, c = 2,856).

0,7808 g Substanz verloren bei 100°/20 mm 0,0407 g an Gewicht.

0,2832 g Substanz: 0,1437 g K_2SO_4.

$C_9H_{12}O_8K_2 \cdot H_2O$ (344,3) ber. K 22,71%; H_2O 5,23%.
gef. K 22,77%; H_2O 5,21%.

Das durch Äther aus den Mutterlaugen gefällte Dikaliumsalz zeigte:

$[\alpha]_D^{22} = +50{,}88^0$ (Wasser, c = 2,802).

Umsetzungen des Lactonesters.

Mit Jodmethyl und Silberoxyd war selbst nach 70 Stunden keine Erhöhung des Methoxylgehalts festzustellen.

2 g Lactonester in 50 ccm absolutem Äther wurden 6 Stunden lang mit einem Überschuß von Natrium erhitzt. Dabei ging kaum Natrium in Lösung. Trotzdem setzte ich die berechnete Menge Jodmethyl zu und erhitzte noch eine Stunde lang. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen. Der Schmelzpunkt lag bei 89°.

Auch bei der Acetylierung mit Pyridin und Acetanhydrid wurde der angesetzte Lactonester quantitativ zurückerhalten.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach der Methode von *Tschugaeff-Zerewitinoff* lieferte die Werte:

$H_{akt} = 1{,}25;\ 1{,}02;\ 1{,}20.$

0,2252 g Substanz: 28,4 ccm CH_4 (736 mm/21°),
0,2830 g Substanz: 28,6 ccm CH_4 (746 mm/20°),
0,2981 g Substanz: 36,2 ccm CH_4 (736 mm/21°).

Zu der Bestimmung wurde sorgfältig umkristallisierter Lactonester benutzt, der vorher 6 Stunden lang bei 78° und 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Wegen der Unlöslichkeit des Lactonesters in i-Amyläther wurde Pyridin als Lösungsmittel verwendet. Zur Kontrolle wurden Leerversuche ausgeführt und der aktive Wasserstoff in reinster β-Diaceton-fructose bestimmt:

$H_{akt} = 1{,}24;\ 0{,}87;\ 1{,}03.$

0,2464 g Substanz: 28,8 ccm CH_4 (736 mm/16°),
0,2930 g Substanz: 24,0 ccm CH_4 (746 mm/20°),
0,2286 g Substanz: 22,4 ccm CH_4 (740 mm/22°).

Die Grignardierungsprodukte ließen keine Schlüsse über den Sitz des aktiven Wasserstoff-Atoms und über die Konstitution des Lactonesters zu.

Zu einer Grignardlösung aus 2,5 g Magnesium und 15 g Jodmethyl in 75 ccm absolutem Äther wurden 3,69 g Lactonester in 50 ccm Benzol zugetropft. Zuletzt wurde die Hauptmenge des Äthers abdestilliert und noch 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Unter guter Kühlung wurden dann 100 ccm Wasser zugesetzt und die Lösung mit der berechneten Menge n-H_2SO_4 neutralisiert. Das Benzol wurde von der wäßrigen Schicht abgetrennt und diese noch zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Das Benzol wurde mit Natriumsulfat getrocknet, verdampft und der Rückstand im Hochvakuum bei 0,05 mm Druck destilliert.

Bei 75° Badtemperatur ging ein farbloses Öl über, das Fehlingsche Lösung schon in der Kälte stark reduziert.

$[\alpha]_D^{20} = -28{,}1°$ (Benzol, c = 1,492).
Die Analyse ergab: C 54,51%; H 9,60%.

Die Hauptmenge ging bei 120—130° Badtemperatur über: ein farbloses Öl, das ebenfalls Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduziert. Die Analyse stimmt auf das aus dem Lactonester zu erwartende Grignardierungsprodukt $C_{12}H_{22}O_6$.

$[\alpha]_D^{23} = +22{,}2°$ (Benzol, c = 2,025).
0,1485 g Substanz: 0,2982 g CO_2 und 0,1152 g H_2O.
$C_{12}H_{22}O_6$ (262,2) ber. C 54,95%; H 8,47%.
gef. C 54,77%; H 8,68%.

Abbau des Lactonesters mit methylalkoholischer HCl.

0,3962 g Lactonester wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm n-Salzsäure versetzt. Die Drehung dieser Lösung änderte sich bei Zimmertemperatur nur sehr langsam. Bei 40° war der Drehungswinkel in 24 Stunden von + 1,70° auf + 0,31° zurückgegangen. 5 ccm der Lösung verbrauchten 1,30 ccm 1/10 n-Jod. Dies deutet auf etwa 20% Oxytetronsäure hin.

In einem zweiten Versuch wurde der Lactonester mit absolut methylalkoholischer Salzsäure erhitzt und die entstehende Kohlensäure quantitativ bestimmt. Der Lactonester wurde dazu in der früher schon verwendeten Apparatur mit 25 ccm 0,7-normaler methylalkoholischer Salzsäure 1,5 Stunden lang auf 70° erhitzt. Kohlensäure wird dabei nur in geringem Maße abgespalten.

0,5422 g Substanz: 2,04 ccm 1/10 n-HCl.
Dies entspricht 0,046 Mol. CO_2 pro Mol. Lactonester.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Methylalkohol quantitativ in ein Meßkölbchen gespült und auf 50 ccm aufgefüllt. 5 ccm der Lösung (= 0,0002 Mol.) wurden mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit Jod-Lösung titriert.

0,0002 Mol. Substanz: 3,50 ccm 1/10 n-Jod.
Dies entspricht 87,5% der Theorie an Oxytetronsäure.

Die mit Wasser verdünnte Lösung gab eine intensive Violettfärbung mit Eisen-3-chlorid. Zum Nachweis der Oxytetronsäure wurden die restlichen 45 ccm der Lösung (= 0,002 Mol.) mit wäßrigem Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt (lackmus-sauer aber kongo-alkalisch). Die aus dem Gehalt an Oxy-

tetronsäure berechnete Menge Chinon wurde zugefügt und die Lösung zwei Stunden stehengelassen. Dann wurde etwas mehr als 2 Mol. o-Phenylendiamin hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fielen feine gelbe Nadeln aus. Ausbeute: 0,3395 g = 66% der Theorie. Die Substanz schmolz — aus Alkohol umkristallisiert — bei 166,5 bis 167,5°.

2,644 mg Substanz: 0,439 ccm N (25°/753 mm).
$C_{16}H_{14}O_2N_4$ (294,1) ber. N 19,05%,
gef. N 18,84%.

0,100 g des o-Phenylendiamin-Kondensationsprodukts wurden in wenig Acetanhydrid 45 Minuten gekocht. Beim Abkühlen fiel das Triacetat in feinen weißen Nadeln aus. Schmelzpunkt 180°.

Eigenschaften und Schmelzpunkte stimmen mit den entsprechenden Produkten überein, die *Ohle* und *Groß* aus Oxytetronsäure erhalten hatten. Da die Mischschmelzpunkte keine Depression zeigten, ist die Idensität mit den Produkten von *Ohle* und *Groß* sichergestellt.

Verseifung des 1-Methyl-monoaceton-furtondisäure-dimethylesters.

2,786 g des sirupösen Trimethylkörpers (vgl. Seite 33) wurden mit 100 ccm 80-proz. Methylalkohol und der berechneten Menge 1-n-Kalilauge zum Sieden erhitzt. Die Verseifung erfolgt recht langsam; die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit dunkel. Nach der Verseifung wurde mit Tierkohle kurz aufgekocht und das klare Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und diese Lösung im Exsiccator bei 40° langsam eingeengt. Nach einigen Tagen fiel das Kaliumsalz in schönausgebildeten Kristallen aus. Sie wurden abgesaugt und mit wenig Wasser und dann mit Methylalkohol gut ausgewaschen: 0,80 g Kaliumsalz. In den Mutterlaugen fielen auf Zusatz von Methylalkohol weitere Kristalle. Die gesamte Ausbeute betrug 2,05 g = 64% der Theorie.

Die erste Fraktion erwies sich als bereits analysenreines Kaliumsalz der 1-Methyl-monoaceton-furtondisäure. Die Säure liefert ebenfalls ein im Wasser schwer lösliches Silbersalz. Das Kaliumsalz kristallisiert ohne Kristallwasser.

$[\alpha]_D^{22} = +45{,}85°$ (Wasser, c = 1,876).
0,1876 g Substanz: 0,0964 g K_2SO_4.
0,0282 g Substanz: 4,96 ccm 1/10 n-Thiosulfat.
$C_{10}H_{14}O_8K_2$ (340,3) ber. K 22,98%; —OCH_3 9,12%,
gef. K 23,06%; —OCH_3 9,09%.

Der Säureabbau des Kaliumsalzes lieferte: 0,94 Mol. CO_2 und 0,70 Mol. Glykolsäure pro Mol. Kaliumsalz.

Kohlensäurebestimmung: Die durch Einwirkung von Säuren abgespaltene Kohlensäure wurde in der früher beschriebenen Weise bestimmt (vgl. Seite 30).

1,2478 g Kaliumsalz: 6,91 ccm 1-n-HCl = 0,1520 g CO_2.

Glykolsäurebestimmung: Die Glykolsäure wurde in der bereits beschriebenen Weise als basisches Bleisalz gefällt.

0,9221 g Substanz: 0,5816 g basisches Bleiglykolat.

Das dritte Spaltstück der sauren Hydrolyse ließ sich nicht fassen. Mit 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin entstand in schlechter Ausbeute ein roter Körper, der 2,37% Methoxyl enthielt und bei 220° unscharf schmolz. Eine weitere Reinigung war nicht möglich.

Oxydationskurven der Monoaceton-furtondisäure.

Die Aufnahme der Drehungskurve über die Oxydation des Kaliumsalzes der Monoaceton-furtondisäure erfolgte in der gleichen Weise wie bei der β-Diaceton-fructose (vgl. Seite 24).

Auch beim Kaliumsalz wurde die Drehungsänderung bei der Oxydation in neutraler Lösung (Fig. III, Kurve a, Seite 20) und in Anwesenheit von 2 Mol. Alkali verfolgt (Fig. III, Kurve b). Die Drehung der auf 50 ccm aufgefüllten Lösungen wurde im 2-dm-Rohr abgelesen.

Tabelle III.

a) In neutraler Lösung	
Atome Sauerstoff	Drehungswinkel α_D
0	+ 1,47
1,25	+ 1,22
2,5	+ 0,98
3,75	+ 0,80
5,0	+ 0,57
6,25	+ 0,46
7,5	+ 0,23
8,75	+ 0,05

Tabelle IV.

b) In alkalischer Lösung:	
Atome Sauerstoff	Drehungswinkel α_D
0	+ 1,47
1	+ 1,11
2	+ 0,66
3	+ 0,46
4	+ 0,44
5	+ 0,37

Oxydation des Dikaliumsalzes in alkalischer Lösung.

5 g Dikaliumsalz wurden mit Kaliumpermanganat unter den Bedingungen oxydiert, die dem Knickpunkt der Kurve b in Fig. III (Seite 20) entsprechen, d. h. mit 2 Atomen Sauerstoff und 2 Mol. Alkali.

Die vom Mangandioxyd abfiltrierte Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und im Vakuum auf 20 ccm eingeengt. Auf Zusatz von 20 ccm Alkohol fiel das Kaliumsulfat rein und quantitativ aus. Beim Eindampfen des Filtrats blieb ein Sirup zurück, aus dem durch Verreiben mit Alkohol ein amorphes Pulver erhalten wurde (5,3 g). Die sehr hygroskopische Substanz zeigte große Ähnlichkeit mit dem Kaliumsalz der Monoaceton-furtontrisäure von *Ohle* und *Garcia*. Sie löste sich bis auf Spuren in Methylalkohol und fiel auf Zusatz von Äthylalkohol wieder aus. Mit basischem Bleiacetat fiel ein kräftiger Niederschlag. Das Salz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Kochen mit Salzsäure.

Die Drehung von $[\alpha]_D^{22} = +22{,}3^0$ (Wasser, c = 3,005) und der Kaliumgehalt von 28,3% der bei 130°/20 mm getrockneten Substanz ließen ein Gemisch des Kaliumsalzes der Monoaceton-furtontrisäure mit Ausgangsmaterial vermuten. Es gelang aber selbst durch mehrmaliges Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äthylalkohol nicht, Drehung (zuletzt $[\alpha]_D^{20} = +19{,}4^0$) und Kaliumgehalt mit den von *Ohle* und *Garcia* beobachteten Werten in Übereinstimmung zu bringen.

Da die Monoaceton-furtondisäure mit basischem Bleiacetat keine Fällung gibt, versuchte ich, das Gemisch über das basische Bleisalz der Monoaceton-furtontrisäure zu trennen. Der voluminöse Niederschlag wurde nach einstündigem Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbad grobkörniger. Unter dem Mikroskop zeigte sich eine größtenteils mikro-kristalline Struktur. Der Bleigehalt der wasserfreien Substanz war für die von *Ohle* und *Garcia* angegebene Formel $C_9H_9O_9(PbOH)_3 \cdot H_2O$ zu hoch und entspricht der völlig wasserfreien Zusammensetzung.

0,3160 g lufttrockene Substanz verloren bei 100°/20 mm 0,0108 g an Gewicht.

$C_9H_9O_9(PbOH)_3 \cdot 2H_2O$ (969,7) ber. H_2O 3,72%,
gef. H_2O 3,42%.

0,2508 g getrocknete Substanz: 0,2432 g $PbSO_4$.

$C_9H_9O_9(PbOH)_3 \cdot H_2O$ (951,7) ber. Pb 65,30%,
$C_9H_9O_9(PbOH)_3$ (933,7) ber. Pb 66,58%,
gef. Pb 66,25%.

Darstellung des β-Diaceton-fructose-phtalsäurehalbesters.

Molekulare Mengen β-Diaceton-fructose und Phtalsäureanhydrid wurden im Ölbad eine Stunde auf 120° erhitzt. Der Zusatz eines Tropfens Pyridin erwies sich als vorteilhaft. Der zähe Sirup wurde noch warm mit wenig Methylalkohol verrieben und diese Lösung unter gutem Rühren in die 4—5fache Menge eiskalten Wassers gegossen. Dabei fiel der Halbester kristallin aus. Zuweilen entstand zunächst ein öliges Produkt, das aber beim Stehen auf Eis bald erstarrte. Der Ester läßt sich aus 50-proz. Alkohol oder besser aus Toluol umkristallisieren. Schmelzpunkt 140° unter Zersetzung.

Der Halbester löst sich leicht in Methylalkohol, Äther, Benzol; schwerer in kaltem Toluol; sehr schwer in kaltem Wasser.

$[\alpha]_D^{22} = -16{,}2^0$ (Methylalkohol, c = 4,364).

0,1555 g Substanz: 0, 3343 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_9$ (408,2) ber. C 58,80%; H 5,93%,
gef. C 58,63%; H 5,88%.

Der saure Ester läßt sich in methylalkoholischer Lösung glatt gegen Phenolphtalein titrieren

0,6521 g Substanz: ber. 6,39 ccm 0,25-n-KOH,
gef. 6,36 ccm 0,25-n-KOH.

2,3691 g Ester wurden in methylalkoholischer Lösung neutralisiert, der Alkohol im Vakuum verdampft. Das Kaliumsalz konnte nicht in kristallisierter Form erhalten werden. Der Sirup wurde in Wasser gelöst und die Drehung bestimmt. Für das Kaliumsalz $C_{20}H_{23}O_9K$ berechnet sich daraus:

$[\alpha]_D^{22} = -1{,}9^0$(Wasser, c = 5,180).

Die Alkali- und die Erdalkalisalze des sauren Esters sind in Wasser leicht löslich.

Der Ester wird bei Zimmertemperatur von Kaliumcarbonat langsam, bei 100° ziemlich schnell verseift. 20% des Esters waren bei 23° in 70 Stunden, bei 100° in einer Stunde verseift.

Oxydationskurve des β-Diaceton-fructose-1-phtalsäurehalbesters.

Zur Aufnahme der Oxydationskurve bereitete ich eine Lösung des Kaliumsalzes (0,01 Mol.) in 100 ccm Wasser und oxydierte jeweils 10 ccm mit wachsenden Mengen Permanganat. Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgte in der bereits beschriebenen Weise. Die Drehungswerte der auf 25 ccm aufgefüllten Lösung wurden im 2-dm-Rohr abgelesen.

Tabelle V.

In neutraler Lösung oxydiert: Atome Sauerstoff	Drehungswinkel α_D
0	— 0,08
1	+ 0,25
2	+ 0,52
3	+ 0.72
4	+ 0,66
5	+ 0,70
6	+ 0,80
7	+ 0,64
8	+ 0,50

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *H. Ohle,* möchte ich an dieser Stelle den herzlichsten Dank aussprechen für das große Interesse und die freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Ich, Norbert S e n g e r , bin am 23. Oktober 1911 als Sohn des Weinkellerei-Leiters Bruno Senger und seiner Ehefrau Mathilde geb. Ziegler in Konstanz am Bodensee geboren. Ich besuchte die ungarische Schule in Budafok (Ungarn) und dann die reichsdeutsche Schule in Budapest. Von 1924 an war ich Schüler der Oberrealschule in Berlin-Lichterfelde, die ich Ostern 1930 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Seit dem Sommersemester 1930 studierte ich Chemie an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin. Im April 1932 bestand ich den ersten Teil der Verbandsprüfung, im Dezember 1933 den zweiten Teil. Von Januar 1934 bis September 1935 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Ohle im Chemischen Institut der Universität Berlin an meiner Dissertationsarbeit.

In den Ferien hatte ich Gelegenheit, im Laboratorium der Firma Otto Reichel, Berlin-Neukölln, und in der Biologischen Abteilung des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin zu arbeiten.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Professoren: Bodenstein, Günther, Nernst, Ohle, Rieffert, Schlenk, Traube und Westphal.